

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :  
2004-306054

(43)Date of publication of application :  
04.11.2004

(51)Int.Cl.  
B22D 11/06  
  
C22C 38/00

(21)Application number :  
2003-099972

(71)Applicant :  
NEOMAX CO LTD  
(22)Date of filing :  
03.04.2003

(72)Inventor :  
NISHIUCHI TAKESHI  
MURAKAMI YOSHIKAZU  
HIROZAWA SATORU

(54) METHOD OF PRODUCING ALLOY FOR IRON-BASED RARE EARTH MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably produce a rapidly cooled alloy for a high performance nanocomposite magnet by using a rapid cooling device having a relatively low rapid cooling rate.

SOLUTION: A primary rapid cooling stage where the molten metal of an iron-based rare earth magnet alloy is rapidly cooled, so that crystallization is started in the process of solidifying the molten metal is performed. Thereafter, a second rapid cooling stage where the alloy in which crystallization has been started by the first rapid cooling stage is contacted with a cooling medium, and the alloy is further rapidly cooled to suppress the growth in the grains of the crystal phase is performed. Thus, the alloy temperature is changed so as to follow a cooling path 1.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The 1st quenching process that makes crystallization start in a process in which said molten metal is solidified by quenching a molten metal of an alloy for iron group rare earth permanent magnets,

The 2nd quenching process that contacts an alloy which started crystallization according to said 1st quenching process to a cooling medium, quenches said alloy further by it, and controls grain growth of a crystal phase,  
A manufacturing method of an alloy for iron group rare earth permanent magnets to include.

[Claim 2]

A manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets according to claim 1 including a process at which said 1st quenching process

quenches a molten metal of said alloy with a congruence chill roll method.

[Claim 3]

A manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets according to claim 1 or 2 which is a metallic roll of a couple which rotates said cooling medium to a counter direction mutually.

[Claim 4]

A manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets according to any one of claims 1 to 3 which is a hard magnetic phase in which said crystal phase revealed by crystallization by said 1st quenching process has a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type crystal structure.

[Claim 5]

A manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets according to any one of claims 1 to 4 which sets temperature of said alloy when contacting said alloy to said cooling medium by said 1st quenching process as the not less than 700 \*\* range of 850 \*\* or less.

[Claim 6]

A process of producing an alloy for iron group rare earth permanent magnets with a manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets according to any one of claims 1 to 5,

A process of performing heat treatment to said alloy for iron group rare earth permanent magnets,

A manufacturing method of an iron group rare earth permanent magnet to include.

[Claim 7]

A manufacturing method of the iron group rare earth permanent magnet according to claim 6 which forms a nano composite magnet organization which a hard magnetic phase and a soft magnetic phase combined magnetically by a process of performing said heat treatment.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets which has fine crystal structure.

[0002]

[Description of the Prior Art]

As an iron group rare earth permanent magnet used suitably for a bond magnet, the nano composite magnet attracts attention. A nano composite magnet is a magnet which the hard magnetic phase and the soft magnetic phase combined magnetically including two or more kinds of fine crystal phases. Although it is predicted theoretically that the nano composite magnet of an iron group rare earth system demonstrates the high performance which exceeds the haplotype magnet which makes Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase a main phase, the nano composite magnet with the performance which was excellent such at present is not mass-produced.

[0003]

As a method of manufacturing quenching magnets, such as a nano composite magnet, there are a melt spinning process and strip casting method, and such conventional technologies are indicated by the patent documents 1, for example. When manufacturing a quenching magnet by conventional technology, the quenching alloy which contains both the quenching alloy of an amorphous state or an amorphous phase,

and a fine crystal phase from a molten metal by fluid rapid quenching, such as a melt spinning process, is produced first. Then, the process of causing crystallization is performed by heating these quenching alloys.

[0004]

In a melt spinning process or strip casting method, a molten metal can be supplied to the surface of the rotating cooling roller, and it can quench and solidify by taking the heat of a molten metal quickly. When quenching a molten metal using such a cooling roller, the cooling rate at the time of quenching is adjusted by controlling the supply rate of a molten metal, and the surface velocity of a quenching roll.

[0005]

The time when the alloy touches the quenching roll is very short. For this reason, the alloy which is still in a high temperature state (for example, 700-900 \*\*) will be continuously breathed out from a surface of action with a quenching roll. The alloy of a high temperature state is in the state where it extended for a long time in band-like, and while heat is taken by the surrounding controlled atmosphere, it gets cold further to a room temperature grade (natural radiational cooling).

[0006]

Conventionally the nano composite magnet which has the organization which Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase which bears hard magnetism, and alpha-Fe phase and the iron group boride phase which bear soft magnetism distributed uniformly and minutely, After the amorphous phase produced the rapid solidification alloy which occupies most by quenching the molten metal of a specific presentation, the rapid solidification alloy was heated and it was produced by the method of crystallizing. In this case, when the cooling rate in a quenching process was reduced, the crystalline structure where alpha-Fe etc. deposited was formed into the alloy immediately after quenching, and there was a problem which alpha-Fe of soft magnetism, etc. make big and rough by subsequent heat treatment.

[0007]

However, by adding Ti to alloy composition, these people control a deposit and growth of alpha-Fe by the cooling process of a molten metal, find out that the quenching alloy which contains many Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phases by it is producible, and are indicating to the patent documents 1 and the patent documents 2. It wrote possible that addition of Ti reduced the cooling rate in a quenching process, and it became possible to manufacture a nano composite magnet using the strip casting method the cooling rate excelled [ casting method ] in mass production nature low relatively.

[0008]

On the other hand, these people are indicating the method of heating or cooling the alloy in a metallic glass state to the patent documents 3, after forming a metallic glass state by quenching a molten metal as art which controls the organization constitution of a quenching alloy.

[0009]

[Patent documents 1]

JP,2002-175908,A

[Patent documents 2]

WO 02 / 39465A1 pamphlet

[Patent documents 3]

JP,2001-319821,A

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

When based on strip casting method, it is difficult to keep constant the amount of supply of the molten metal per unit time to a roll, and when the molten metal amount of supply per unit time increases too much, there is a problem it becomes insufficient cooling with a cooling roller. If cooling becomes insufficient, even if it is the presentation by which Ti was added, it may be difficult to obtain the iron group rare earth permanent magnet which the crystalline structure in a quenching alloy became big and rough, and was excellent in magnetic properties as a result. Such a problem is notably produced, when a quenching alloy accumulates on the collection tank of a device in the state where it is not fully cooled.

[0011]

On the other hand, when the roll circumferential speed was made high for gathering a quenching rate as a result of one of this invention persons considering production of the quenching alloy by a congruence chill roll method, the quenching thin band

coiled around the roll, and a thin band was not able to be obtained by being stabilized. As a result, in order to obtain a quenching thin band by being stabilized, it needed to quench with the quenching rate still later than strip casting, and there was also a problem that the iron group rare earth permanent magnet which was excellent in magnetic properties as a result could not be obtained.

[0012]

this invention is made in view of these many points, and comes out. Even if the quenching method that a quenching rate is comparatively low is used for the purpose like casting method or a congruence chill roll method, there is in providing the manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets in which the nano composite magnet which was eventually excellent in magnetic properties is obtained.

[0013]

[Means for Solving the Problem]

A manufacturing method of an alloy for iron group rare earth permanent magnets of this invention, The 1st quenching process that makes crystallization start in a process in which said molten metal is solidified by quenching a molten metal of an alloy for iron group rare earth permanent magnets, An alloy which started crystallization according to said 1st quenching process is contacted to a cooling medium, said alloy is further quenched by it, and the 2nd quenching process that controls grain growth of a crystal phase is included.

[0014]

In a desirable embodiment, said 1st quenching process includes a process of quenching a molten metal of said alloy with a congruence chill roll method.

[0015]

In a desirable embodiment, said cooling medium is a metallic roll of a couple which rotates to a counter direction mutually.

[0016]

In a desirable embodiment, said crystal phase revealed by crystallization by said 1st quenching process is a hard magnetic phase which has a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type crystal structure.

[0017]

In a desirable embodiment, temperature of said alloy when contacting said alloy to said cooling medium by said 1st quenching process is set as the not less than 700 °C range of 850 °C or less.

[0018]

A process at which a manufacturing method of an iron group rare earth permanent magnet of this invention produces an alloy for iron group rare earth permanent magnets with a manufacturing method of an alloy for iron group rare earth permanent magnets of one of the above, and a process of performing heat treatment to said alloy for iron group rare earth permanent magnets, It includes.

[0019]

In a desirable embodiment, a hard magnetic phase and a soft magnetic phase form a nano composite magnet organization which joined together magnetically by a process of performing said heat treatment.

[0020]

[Embodiment of the Invention]

The manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets by this invention, The 1st quenching process that makes crystallization start in the process in which a molten metal is solidified by quenching the molten metal of the alloy for iron group rare earth permanent magnets, By contacting the alloy which started crystallization by this 1st quenching process to a "cooling medium", an alloy is quenched further and the 2nd quenching process that controls the grain growth of a crystal phase is included.

[0021]

In this invention, as mentioned above, a molten metal is quenched by the 1st quenching process, by it, alloy temperature is reduced and the state of an alloy is changed from the liquid phase to solid phase. And after crystallization begins in the solidifying process of an alloy, it has the big feature at the point of performing the 2nd quenching process so that alloy temperature may not rise by

crystallization generation of heat. By performing this 2nd quenching process, it becomes possible to obtain the fine texture which is not obtained depending on the natural heat dissipation which carried the controlled atmosphere by being stabilized.

[0022]

Hereafter, the fundamental concept of this invention is explained, referring to drawing 1 and drawing 2.

[0023]

Drawing 1 is a graph which shows the temporal change of the alloy temperature in the case of quenching a molten metal and changing the state from the liquid phase to solid phase. The vertical axis of a graph shows alloy temperature and the horizontal axis shows the lapsed time (logarithmic display) from contact with a molten metal and a quenching roll.

[0024]

The cooling courses 1-3 and the generation field of crystal phase A-C are typically shown in the graph of drawing 1. If two steps of quenching by this invention are performed, a molten metal will be changed and solidified from the liquid phase to solid phase through the cooling course 1. The 1st quenching process in this example is performed by contacting a molten metal on the surface of a cooling roller. The starting point of the cooling course 1 corresponds, when a molten metal contacts on the surface of a cooling roller in the 1st quenching process, and the point a on a cooling course corresponds, when an alloy separates from the surface of a cooling roller.

[0025]

Alloy temperature falls, while [ very short ] it is in contact with the cooling roller. In the example shown in drawing 1, the core of the crystal phase A shall generate in the state ("the state a" is called hereafter.) in the point a of the cooling course 1. The organization of the alloy in this state a is shown in drawing 2 (a).

[0026]

When producing the alloy for nano composite magnets which contains a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type compound as a hard magnetic phase, the crystal phase A is a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type compound, for example. In this case, the small white point shown in drawing 2 (a) shows the core of the crystal growth of a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type compound typically. A Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type compound (= crystal phase A) will grow focusing on these cores. actually, it may be late alike and a deposit and growth of the crystal phase A may be started, if it may start earlier than the time of being shown in respect of [ a ] a cooling course. Here, since it is easy, suppose that this invention is explained assuming that crystallization begins to the timing to which the alloy left the cooling method (cooling roller) for the 1st quenching process.

[0027]

In this invention, the heat of an alloy is positively taken by performing the 2nd quenching process, without leaving cooling of an alloy to free radiational cooling, after the core of the crystal phase A generates and crystallization begins according to the 1st quenching process of a molten metal. For this reason, also while the crystal phase A is growing, alloy temperature falls, and it passes through the generation temperature field of the crystal phase B promptly (cooling course 1 of drawing 1). As a result, in the final state b-1, as shown in drawing 2 (b-1), the organization which the detailed crystal phase A and the crystal phase B distributed is obtained, and it becomes possible to demonstrate the characteristic which was excellent in the nano composite magnet to the maximum extent.

[0028]

Next, the case where it is cooled through the cooling course 2 of drawing 1 is explained. In this example, the 2nd quenching process is not performed after the 1st quenching process. As a result, with the crystallizing reaction heat emitted with the crystallization start of the crystal phase A, alloy temperature will not fall promptly, but the cooling course 2 shown in drawing 1 will be followed, and the residence time of the field where the crystal phase A deposits and grows easily becomes long. For this reason, remelting and the growth process of a crystal nucleus advance, and after generation of the crystal phase A is completed, crystallization of the crystal phase B begins. For this reason, in the final state B-2, as shown in drawing 2 (b-2), the organization which the crystal phase A made big and rough is obtained.

[0029]

Next, the case where it is cooled through the cooling course 3 of drawing 1 is explained. Although the 2nd quenching process is not performed after the 1st quenching process in this case, in this example, there is much quantity of the crystallizing reaction heat emitted with the crystallization start of the crystal phase A, and alloy temperature rises temporarily. Therefore, the core of the crystal phase A will carry out a remelting solution, and the target crystal phase C (phase unnecessary for a nano composite magnet) will be generated. Thus, after the crystal phase C generates, the crystal phase A and the crystal phase B grow in this order. For this reason, in the final state B-3, as shown in drawing 2 (b-3), the nano composite magnet organization which the crystal phase A and the crystal phase B combined magnetically is not obtained by big and rough existence of the crystal phase C.

[0030]

Thus, in the cooling courses 2 and 3, the 2nd quenching process is not performed but the fall of the alloy temperature after [ of the point a example of cooling on the street ] a time is produced by free radiational cooling. On the other hand, in this invention, after crystallization begins on the way of [ cooling ], growth of the crystal phase in a cooling process is controlled by performing the 2nd quenching process and also quenching an alloy.

[0031]

with "free radiational cooling" in this specification, heat is taken via a controlled atmosphere and the alloy thin band which is distant from the cooling unit surface of quenching means, such as a quenching roll, is automatically cooled by it -- a thing meaning is carried out. "Quenching" shall mean taking the heat of an alloy at the rate in which a controlled atmosphere is quicker than the rate which takes heat from an alloy, and reducing alloy temperature with a cooling rate quicker than the cooling rate by free radiational cooling by "free radiational cooling."

[0032]

When based on this invention, quenching by the 1st quenching process is completed and the period when quenching in the 2nd quenching process is actually performed starts after the time of crystallization beginning. There is a point important as a role of the 2nd quenching process in controlling appropriately the crystal growth in the middle of cooling by taking the heat promptly, when crystallization begins within an alloy and crystallizing reaction heat has occurred.

[0033]

Although the art which controls the temperature of metallic glass before starting crystallization after the 1st quenching process and within an alloy to the patent documents 3 is indicated, controlling crystal growth is not taught by taking the heat produced by crystallization generation of heat.

[0034]

Hereafter, the desirable embodiment of the iron group alloy magnet by this invention is described.

[0035]

[Presentation]

Especially the manufacturing method of this invention is suitably adopted, when the crystal phases revealed by crystallization in the 1st and 2nd quenching processes and/or after a quenching process are a hard magnetic phase which has a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type crystal structure, and a soft magnetic phase of iron or iron group boride.

[0036]

In a desirable embodiment, adoption \*\*\*\*\* can perform the presentation indicated to the patent documents 2. This presentation is expressed by (Fe<sub>1-m</sub>Tm)<sub>100-x-y-z-n</sub>(B<sub>1-p</sub>Cp) xRyTizMn. One or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel here, one or more sorts of elements chosen from the group which R becomes from Y (yttrium) and a rare earth metal, and M, They are one or more sorts of elements chosen from the group which consists of aluminum, Si, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au, and Pb. The composition ratio (atomic ratio) x, y, and z, m, n, and p are 10<x≤25atom%, 7≤y<10atom%, 0.5≤z≤12atom%, 0≤m≤0.5, 0≤n≤10atom%, and 0≤p≤0.25, respectively.

[0037]

[Manufacturing installation]

Drawing 3 is a figure showing the example of 1 composition of the device which may

be used suitably for the manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets by this invention. The device currently illustrated is provided with the following.

The nozzle 3 emitted while heating the molten metal 1 with the heater 2.

One pair of quenching rolls 4 for cooling the molten metal 1.

The secondary roll 6 for performing the 2nd quenching process to the alloy 5 cooled by the quenching roll 4.

The heater 7 which holds the surface of the secondary roll 6 to the temperature of a prescribed range.

The hearth 9 of the molten metal 1 is formed between one pair of quenching rolls 4.

[0038]

In the device currently illustrated, quenching of the 1st quenching process is performed by cooling by the quenching roll 4, and quenching of the 2nd quenching process is performed by cooling with the secondary roll 6. That is, according to this embodiment, the secondary roll 6 functions as a "cooling medium."

[0039]

The infrared thermal image metering device 10 for measuring the temperature change of the alloy 5 is typically shown in drawing 3. According to this device 10, the temperature of each part of an alloy can be measured and it becomes possible to ask for the temporal change of alloy temperature by it. Where only the secondary roll 6 is removed, the temperature of the alloy 5 in the position in which the secondary roll 6 and the alloy 5 should be contacted can be measured by measuring the temperature of the alloy 5. Thus, it becomes possible to determine appropriately the position in which the secondary roll 6 and the alloy 5 should be contacted based on the measured alloy temperature.

[0040]

As mentioned above, in this invention, to the alloy which started crystallization at the time of quenching of the 1st quenching process, or the alloy which started crystallization immediately after quenching of the 1st quenching process, the 2nd quenching process is quenched and growth of a crystal phase is controlled. Supposing it does not quench the 2nd quenching process, growth of a crystal phase will progress, and according to [ place which leads to degradation of final magnetic characteristics ] this invention, since growth of such a crystal phase can be controlled, it becomes possible to produce the quenching alloy which may reveal outstanding magnetic characteristics. It is necessary to start the 2nd quenching process, without the alloy temperature which is falling missing the timing included in a prescribed range, in order to perform the 2nd quenching process accurately after starting this crystallization. In a certain desirable embodiment, the alloy in the state where alloy temperature is within the limits of not less than 700 \*\* 850 \*\* or less is contacted on the secondary roll 6. As for the timing to which the alloy which left the quenching roll 4 contacts the secondary roll 6, after an alloy leaves the quenching roll 4, it is preferred that it is within the limits of 0.01 to 0.2 second.

[0041]

Although the alloy 5 is quenched in the example of composition of drawing 3 using the secondary roll 4 which functions as a cooling medium, other cooling media may be used combining a roll instead of using such a roll. The "cooling media" in this specification may be the gas which was able to give the rate of flow beyond a predetermined value, the cooled gas, etc., in order to raise the gas which heightened the cooling effect compared with the controlled atmosphere about [ usual / which abbreviated-stood it still ] a room temperature, for example, a chilling effect.

[0042]

The temperature of the quenching alloy contacted to a cooling medium is suitably chosen by alloy composition. Although what is necessary is just to specifically determine using the infrared thermal image metering device etc. which carried out point \*\*, the temperature of a quenching alloy should just make a cooling medium contact typically at the time of 700 to 850 \*\*.

[0043]

[Manufacturing method]

Hereafter, the embodiment of the manufacturing method of the alloy for iron group rare earth permanent magnets by this invention is described.

[0044]

The molten metal which has first the presentation mentioned above is produced, the 1st quenching process is performed using the device shown in drawing 3, the temperature of an alloy is reduced, and crystallization is made to start in this embodiment. Then, skin temperature performs the 2nd quenching process using the secondary roll (congruence roll) 6 held at 500 ° or less.

[0045]

According to this embodiment, in order to quench, the single chill roll method and congruence chill roll method which used the roll kneader are suitably employable. What is necessary is just to carry out roll surface speed in not less than 2 m/second 18 m/second or less, in order to perform the above-mentioned cooling using a congruence chill roll method.

[0046]

It is preferred to perform quenching in the inert gas atmosphere of 70 or less kPa or a vacuum. When ambient pressure power exceeds 70kPa, a controlled atmosphere becomes easy to be involved in between the surface of a roll kneader, and a molten metal. Quenching stably becomes difficult, in order that a gas pocket may arise on the surface of an alloy belt, and uniform quenching may not be attained but a quenching organization may become uneven, if the contamination of such a controlled atmosphere occurs. Especially the range of 35 or less kPa with preferred gas pressure in the case of quenching in an inert gas atmosphere is about 1.5 kPa.

[0047]

As for the surface of a secondary roll, it is [ below lower limit temperature of the generation field of the crystal phase B in drawing 1 ] preferred to more specifically set it as the temperature of 500 ° or less, for example. When the skin temperature of a secondary roll exceeds 500 °, since cooling in the 2nd quenching process becomes insufficient and it becomes impossible to fully control growth of a crystal phase, it is not desirable.

[0048]

As construction material of the roll kneader used for quenching, it is preferred to adopt pure copper, a copper alloy, iron, brass, tungsten, and bronze from a thermally conductive viewpoint. It is preferred from a point of a mechanical strength and economical efficiency to use also in these the alloy which uses copper, iron or copper, and iron as the main ingredients.

[0049]

As material of roll of a secondary roll, a coefficient of thermal expansion is small and material with high hardness at the time of heating is preferred. For example, carbon steel, die steel, high speed steel, W-C, molybdenum, ceramics, etc. are employable.

[0050]

[Heat treatment]

It is preferred to perform heat treatment using a publicly known thermal treatment equipment for the purpose of raising magnetic properties to the quenching alloy solidified through the above-mentioned two-step quenching process. This heat treatment may be performed after grinding a quenching alloy coarsely. By this heat treatment, the nano composite magnet which was excellent in the characteristic is obtained.

[0051]

According to a desirable embodiment, in a vacuum or inert gas atmospheres, such as argon gas, a quenching alloy is heat-treated at the temperature of 500 ° - 900 °. By such heat treatment, crystallization of the amorphous phase which remained in the quenching alloy is advanced, and the iron group rare earth permanent-magnet stone which has more outstanding magnetic properties can be obtained.

[0052]

[Crystal structure]

The soft magnetic phase of iron or iron group boride and the hard magnetic phase which has an R2Fe14B type crystal structure are intermingled, and the metal texture of the iron group rare earth permanent magnet produced by the manufacturing method of this invention has the nano composite structure which these phases have combined magnetically by the exchange interaction. Each average crystal grain diameter of a soft magnetic phase and a hard magnetic phase is 1 nm or more 100 nm or less, and especially the average crystal grain diameter of a soft magnetic phase is as small as 30 nm or less. In the most desirable gestalt, a soft magnetic phase forms the layer of the film state which is about 5 nm in thickness, and encloses the hard



magnetic phase. The organization of such a gestalt is suitably formed, when Ti is added.

[0053]

The iron group rare earth permanent magnet produced by the above method may be applied to various kinds of devices in various modes. How to manufacture a bond magnet hereafter using the powder of the iron group rare earth permanent magnet produced with the manufacturing method of this invention is explained briefly.

[0054]

First, a compound is produced by adding and kneading the binder and additive agent which become the powder of the above-mentioned iron group rare earth permanent magnet from an epoxy resin. Next, after carrying out press forming of the compound all over an orientation magnetic field with molding equipment, a final bond magnet can be obtained through a heat cure process, a washing process, a coating process, an inspection process, and a magnetization process. This bond magnet is used suitably for various motors and actuators.

[0055]

[Example]

(An example and a comparative example)

In the example described below, after quenching a molten metal by the 1st quenching process using the 1st-step congruence roll (iron) of the device shown in drawing 3, the congruence roll (product made from the hot work tool steel SKD61) arranged on the lower berth performed the 2nd quenching process. On the other hand, in the comparative example, using the same device, only the 2nd quenching process with a congruence roll was skipped, and other processes were performed like the process in an example.

[0056]

Hereafter, an example and a comparative example are explained in detail.

[0057]

First, the empirical formula dissolved the raw material alloy expressed by  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Nb}_{1}\text{Ti}_3$  using the crucible made from quartz which has an orifice 1 mm in diameter in the lower part. Dissolution atmosphere was made into a vacuum of 0.07 Pa or less. When the temperature of a raw material alloy molten metal became 1350 \*\*, the molten metal was dropped at the surface of the primary roll which rotates with the peripheral velocity shown in Table 1, and the 1st quenching process was performed.

[0058]

Then, in the example, between one pair of secondary rolls which function as a cooling medium further was passed, and the rapid solidification alloy was produced. Atmosphere at the time of quenching was performed by a vacuum atmosphere of 0.07 Pa or less. On the other hand, in the comparative example, natural radiational cooling was performed after the 1st quenching process not using the secondary roll.

[0059]

In the example, the gap between rolls of the roll which functions as a cooling medium was set as 80 micrometers. The temperature of the 2nd roll that functions as a cooling medium was set up as shown in Table 1, and the roll circumferential speed was set up identically to the 1st step.

[0060]

[Table 1]

[0061]

In this way, as a result of performing an X diffraction about the thin band of the obtained quenching alloy, as a crystal phase, it checked that  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase, some  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  phase, and a  $\text{TiB}_2$  phase existed also about which sample.

[0062]

The magnetic properties of the alloy after heating the obtained quenching alloy for 6 minutes at 700 \*\* among argon atmosphere were measured with the sample oscillatory type magnetometer (VSM). A result is shown in Table 2.

[0063]

[Table 2]

[0064]

From the result shown in Table 2, magnetic properties were falling relatively with the quenching alloy thin band of the sample A-1 and the sample B-1 which did not perform the 2nd quenching process by a cooling medium. Since cooling after roll passage of the 1st step was insufficient, opening of crystallization latent heat takes place, and this is considered to be for crystal growth to already have progressed with the thin band immediately after quenching.

[0065]

On the other hand, it turned out that the magnetic characteristics which were excellent when the quenching alloy thin band of the sample A-2, the sample B-2, and the sample B-3 which performed the 2nd quenching process by a cooling medium heat-treated are shown. Since the alloy was fully cooled by the 2nd quenching process that controls growth of a crystal phase after crystallization by the 1st quenching process began, crystal growth is controlled also with the thin band immediately after quenching, and it is thought that the organization which shows outstanding magnetic properties by subsequent heat treatment was formed.

[0066]

Next, the demagnetization curve measured among the above-mentioned samples about the sample B-2 (EXAMPLE) and the sample B-1 (comparative example) is explained, referring to drawing 4 (a) and (b). Drawing 4 (a) shows the demagnetization curve after quenching, and a solid line is related with the sample B-2 (EXAMPLE). A dashed line is related with the sample B-1 (comparative example). On the other hand, drawing 4 (b) shows the demagnetization curve after heat treatment, and a solid line is related with the sample B-2 (EXAMPLE). \*\*\*\*\* is related with the sample B-1 (comparative example).

[0067]

Although the demagnetization curve of the sample B-2 (EXAMPLE) immediately after quenching is drawing gently inclined S character curve, it is changing to the demagnetization curve excellent in square shape nature after heat treatment, so that clearly from drawing 4 (a) and (b).

[0068]

Drawing 5 (a) and (b) is a graph which shows how a demagnetization curve changes before and after the above-mentioned heat treatment about each of the sample B-1 (comparative example) and the sample B-2 (EXAMPLE). In the comparative example, the big change to a demagnetization curve is not seen before and after heat treatment, but magnetic properties are falling rather by heat treatment so that drawing 5 (a) and drawing 5 (b) may be compared and understood. On the other hand, in an example, it turns out that improvement in the characteristic has arisen notably after heat treatment. By performing two-step quenching shows that the quenching organization which can show the characteristic excellent in the last target is formed.

[0069]

The X diffraction pattern of the sample (before heat treatment) after quenching is shown in drawing 6 and drawing 7. The diffraction pattern (a) shown in drawing 6 and drawing 7, (b), (c), (e), and (f) express the crystallinity of the sample B-1, B-2, B-3, A-1, and A-2, respectively. Before heat-treating, by the sample B-1 and the comparative example of A-1, the crystalline structure where a crystal phase ratio is high is generated, so that clearly from drawing 6 and drawing 7. On the other hand, in the example of the sample B-2, B-3, and A-2, since the level of a background in which an amorphous phase is shown is expensive and the full width at half maximum is large compared with the sample A-1 and B-1, it turns out that growth of a crystal phase is controlled.

[0070]

[Effect of the Invention]

In this invention, after crystallization by quenching of the 1st quenching process starts, the 2nd quenching process is quenched to the alloy of a crystallization initial state. For this reason, in the process in which a molten metal is quenched and solidified, since an alloy is quenched in the temperature requirement where a crystallizing reaction advances at high speed, the thing for which the process of crystallization is controlled the optimal and to do becomes possible. As a result, since big and rough-ization of a crystal grain can be controlled even if it reduces the quenching rate in the 1st quenching process relatively, even if it uses the

rapid cooling device excellent in the mass production nature whose quenching rate is comparatively low, it becomes possible to be stabilized and to produce the quenching alloy for highly efficient nano composite magnets.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph which shows the temporal change (cooling courses 1-3) of the alloy temperature in the case of forming a quenching alloy from a molten metal.

[Drawing 2] (b-1) is a figure showing typically the alloy structure in the state b-1, (a) is a figure showing the alloy structure in the state a typically, and (b-3) is [ (b-2) is a figure showing typically the alloy structure in the state b-2, and ] a figure showing typically the alloy structure in the state b-3.

[Drawing 3] It is a figure showing the composition of the rapid cooling device suitably used by the embodiment of this invention.

[Drawing 4] (a) is a graph which shows the demagnetization curve before heat treatment, and (b) is a graph which shows the demagnetization curve after heat treatment.

[Drawing 5] (a) is a graph which shows the demagnetization curve before and behind heat treatment about the sample B-1 (comparative example), and (b) is a graph which shows the demagnetization curve before and behind heat treatment about the sample B-2 (EXAMPLE).

[Drawing 6] It is a graph which shows the X ray circuit pattern after quenching of the sample B-1, B-2, and B-3.

[Drawing 7] It is a graph which shows the sample A-1 and the X ray circuit pattern after quenching of A-2.

[Description of Notations]

- 1 Molten metal
- 2 Heater
- 3 Nozzle
- 4 Quenching roll
- 5 The supercooled liquid of an alloy
- 6 Secondary roll
- 8 Quenching alloy
- 9 The hearth of a molten metal

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph which shows the temporal change (cooling courses 1-3) of the alloy temperature in the case of forming a quenching alloy from a molten metal.

[Drawing 2] (b-1) is a figure showing typically the alloy structure in the state b-1, (a) is a figure showing the alloy structure in the state a typically, and (b-3) is [ (b-2) is a figure showing typically the alloy structure in the state b-2, and ] a figure showing typically the alloy structure in the state b-3.

[Drawing 3] It is a figure showing the composition of the rapid cooling device suitably used by the embodiment of this invention.

[Drawing 4] (a) is a graph which shows the demagnetization curve before heat treatment, and (b) is a graph which shows the demagnetization curve after heat treatment.

[Drawing 5] (a) is a graph which shows the demagnetization curve before and behind heat treatment about the sample B-1 (comparative example), and (b) is the sample B-2.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Drawing 2]

[Drawing 3]

[Drawing 4]

[Drawing 5]

[Drawing 6]

[Drawing 7]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-306054

(P2004-306054A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B22D 11/06

C22C 38/00

F1

B22D 11/06

C22C 38/00

360C

303D

テーマコード(参考)

4E004

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-99972 (P2003-99972)

(22) 出願日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成14年度、独立行政法人物質・材料研究機構「科学技術総合研究」の委託研究、産業再生法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000183417

株式会社NEOMAX

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(74) 代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

(72) 発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 村上 嘉一

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 広沢 哲

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 広沢 哲

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

Fターム(参考) 4E004 DB03 NA05 NB07 NC06 TA03

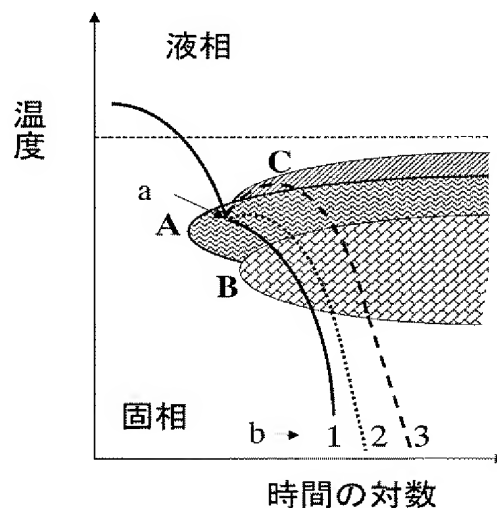
(54) 【発明の名称】 鉄基希土類磁石用合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】急冷速度が比較的低い急冷装置を用いて、高性能ナノコンボジット磁石用の急冷合金を安定して生産する。

【解決手段】鉄基希土類磁石用合金の溶湯を急冷することにより、溶湯を凝固する過程で結晶化を開始させる第1急冷工程を行う。この後、第1急冷工程によって結晶化を開始した合金を冷却媒体に接触させ、それによって合金を更に急冷し、結晶相の粒成長を抑制する第2急冷工程を行い、冷却経路1を辿るように合金温度を変化させる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

鉄基希土類磁石用合金の溶湯を急冷することにより、前記溶湯を凝固する過程で結晶化を開始させる第1急冷工程と、  
前記第1急冷工程によって結晶化を開始した合金を冷却媒体に接触させ、それによって前記合金を更に急冷し、結晶相の粒成長を抑制する第2急冷工程と、  
を包含する鉄基希土類磁石用合金の製造方法。

## 【請求項2】

前記第1急冷工程は、双ロール急冷法によって前記合金の溶湯を急冷する工程を含む請求項1に記載の鉄基希土類磁石用合金の製造方法。

## 【請求項3】

前記冷却媒体は、相互に反対方向に回転する一対の金属ロールである請求項1または2に記載の鉄基希土類磁石用合金の製造方法。

## 【請求項4】

前記第1急冷工程による結晶化で発現する前記結晶相は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶構造を有する硬磁性相である請求項1から3のいずれかに記載の鉄基希土類磁石用合金の製造方法。

## 【請求項5】

前記第1急冷工程で前記冷却媒体に前記合金を接触させるときの前記合金の温度を700℃以上850℃以下の範囲に設定する請求項1から4のいずれかに記載の鉄基希土類磁石用合金の製造方法。

## 【請求項6】

請求項1から5のいずれかに記載の鉄基希土類磁石用合金の製造方法によって鉄基希土類磁石用合金を作製する工程と、  
前記鉄基希土類磁石用合金に対する熱処理を行う工程と、  
を包含する鉄基希土類永久磁石の製造方法。

## 【請求項7】

前記熱処理を行う工程によって硬磁性相と軟磁性相とが磁気的に結合したナノコンポジット磁石組織を形成する請求項6に記載の鉄基希土類永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、微細結晶組織を有する鉄基希土類磁石用合金の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ボンド磁石に好適に用いられる鉄基希土類磁石として、ナノコンポジット磁石が注目されている。ナノコンポジット磁石は、2種類以上の微細結晶相を含み、硬磁性相と軟磁性相とが磁気的に結合した磁石である。鉄基希土類系のナノコンポジット磁石は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を主相とする単相型磁石を凌駕する高性能を発揮することが理論的に予測されているが、現在のところ、そのように優れた性能を持つナノコンポジット磁石は量産されていない。

## 【0003】

ナノコンポジット磁石などの急冷磁石を製造する方法としては、メルトスピニング法やストリップキャスティング法があり、これらの従来技術は、例えば特許文献1に開示されている。従来技術によって急冷磁石を製造する場合、まず、メルトスピニング法などの液体超急冷法によって合金溶湯から非晶質状態の急冷合金、または、非晶質相および微細結晶相の両方を含む急冷合金を作製する。その後、これらの急冷合金を加熱することによって結晶化を引き起こす工程が行われる。

## 【0004】

メルトスピニング法やストリップキャスティング法では、回転する冷却ロールの表面に合

金溶湯を供給し、合金溶湯の熱を急速に奪い取ることによって急冷し、凝固することができる。このような冷却ロールを用いて合金溶湯を急冷する場合、急冷時における冷却速度は、合金溶湯の供給レートや急冷ロールの表面速度を制御することによって調節される。

【0005】

合金が急冷ロールに接触している時間は極めて短い。このため、まだ高温状態（例えば700～900℃）にある合金が急冷ロールとの接触領域から連続的に吐き出されることになる。高温状態の合金は、帯状に長く伸びた状態にあり、周囲の雰囲気ガスに熱を奪われながら室温程度まで更に冷えてゆく（自然放冷）。

【0006】

従来、硬磁性を担う $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と軟磁性を担う $\alpha\text{-Fe}$ 相や鉄基珪化物相とが均一かつ微細に分散した組織を有するナノコンポジット磁石は、特定組成の合金溶湯を急冷することによって非晶質相が大半を占める急冷凝固合金を作製した後、その急冷凝固合金を加熱し、結晶化させる方法で作製されていた。この場合、急冷工程における冷却レートを低下させると、急冷直後の合金中に $\alpha\text{-Fe}$ などが析出した結晶組織が形成され、その後の熱処理によって軟磁性の $\alpha\text{-Fe}$ などが粗大化してしまう問題があった。

【0007】

しかし、本出願人は、合金組成にTiを加えることにより、合金溶湯の冷却過程で $\alpha\text{-Fe}$ の析出・成長を抑制し、それによって $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を多く含む急冷合金を作製できることを見だし、特許文献1および特許文献2に開示している。Tiの添加は、急冷工程における冷却レートを低下させることを可能にしたため、冷却レートが相対的に低く量産性に優れたストリップキャスト法を用いてナノコンポジット磁石を製造することが可能になった。

【0008】

一方、本出願人は、急冷合金の組織構成を制御する技術として、合金溶湯を急冷することによって金属ガラス状態を形成した後、金属ガラス状態にある合金を加熱または冷却する方法を特許文献3に開示している。

【0009】

【特許文献1】

特開2002-175908号公報

【特許文献2】

WO 02/39465 A1パンフレット

【特許文献3】

特開2001-319821号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

ストリップキャスト法による場合、ロールへの単位時間当たりの溶湯の供給量を一定に保つことが難しく、単位時間当たりの溶湯供給量が多くなりすぎると、冷却ロールでの冷却が不十分となる問題がある。冷却が不十分になると、Tiが添加された組成であっても、急冷合金中の結晶組織が粗大化し、結果として磁気特性に優れた鉄基希土類永久磁石を得ることが困難な場合がある。このような問題は、急冷合金が十分に冷却されない状態で装置の回収槽に堆積するような場合に顕著に生じる。

【0011】

一方、本発明者の一人が双ロール急冷法による急冷合金の作製を検討した結果、急冷速度を上げようとしてロール周速度を高くすると、急冷薄帯がロールに巻きついてしまい、薄帯を安定して得ることができなかった。その結果、急冷薄帯を安定して得るためにはストリップキャスト法よりも更に遅い急冷速度で急冷を行う必要があり、結果として磁気特性に優れた鉄基希土類永久磁石を得ることができないという問題もあった。

【0012】

本発明は、かかる諸点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ストリップキャスト法や双ロール急冷法のように急冷速度が比較的低い急冷方法を用いても

、最終的に磁気特性の優れたナノコンポジット磁石が得られる鉄基希土類磁石用合金の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の鉄基希土類磁石用合金の製造方法は、鉄基希土類磁石用合金の溶湯を急冷することにより、前記溶湯を凝固する過程で結晶化を開始させる第1急冷工程と、前記第1急冷工程によって結晶化を開始した合金を冷却媒体に接触させ、それによって前記合金を更に急冷し、結晶相の粒成長を抑制する第2急冷工程とを包含する。

【0014】

好ましい実施形態において、前記第1急冷工程は、双ロール急冷法によって前記合金の溶湯を急冷する工程を含む。

【0015】

好ましい実施形態において、前記冷却媒体は、相互に反対方向に回転する一対の金属ロールである。

【0016】

好ましい実施形態において、前記第1急冷工程による結晶化で発現する前記結晶相は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶構造を有する硬磁性相である。

【0017】

好ましい実施形態において、前記第1急冷工程で前記冷却媒体に前記合金を接触させるときの前記合金の温度を700℃以上850℃以下の範囲に設定する。

【0018】

本発明の鉄基希土類永久磁石の製造方法は、上記いずれかの鉄基希土類磁石用合金の製造方法によって鉄基希土類磁石用合金を作製する工程と、前記鉄基希土類磁石用合金に対する熱処理を行う工程と、を包含する。

【0019】

好ましい実施形態において、前記熱処理を行う工程によって硬磁性相と軟磁性相とが磁気的に結合したナノコンポジット磁石組織を形成する。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明による鉄基希土類磁石用合金の製造方法は、鉄基希土類磁石用合金の溶湯を急冷することにより、合金溶湯を凝固する過程で結晶化を開始させる第1急冷工程と、この第1急冷工程で結晶化を開始した合金を「冷却媒体」に接触させることによって合金を更に急冷し、結晶相の粒成長を抑制する第2急冷工程とを包含する。

【0021】

本発明では、上述のように、合金溶湯を第1急冷工程で急冷し、それによって合金温度を低下させ、合金の状態を液相から固相へ変化させる。そして、合金の凝固過程において結晶化が開始した後、結晶化発熱によって合金温度が上昇しないように第2急冷工程を行う点に大きな特徴を有している。この第2急冷工程を実行することにより、雰囲気ガスを媒介した自然な放熱によっては得られない微細組織を安定して得ることが可能になる。

【0022】

以下、図1および図2を参照しながら、本発明の基本的な概念を説明する。

【0023】

図1は、合金溶湯を急冷し、その状態を液相から固相に変化させる場合における合金温度の時間変化を示すグラフである。グラフの縦軸は合金温度を示し、横軸は合金溶湯と急冷ロールとの接触からの経過時間（対数表示）を示している。

【0024】

図1のグラフには、冷却経路1～3と結晶相A～Cの生成領域とが模式的に示されている。本発明による2段階の急冷を行うと、合金溶湯は、冷却経路1を経て液相から固相に変化し、凝固する。この例における第1急冷工程は、合金溶湯を冷却ロールの表面に接触さ



せることによって行っている。冷却経路1の始点は、第1急冷工程において合金溶湯が冷却ロールの表面に接触する時に対応し、冷却経路上の点aは、合金が冷却ロールの表面から離れる時点に対応している。

【0025】

合金温度は、冷却ロールと接触している極めて短い間に低下する。図1に示す例では、冷却経路1の点aにおける状態（以下、「状態a」と称する。）で、結晶相Aの核が生成するものとする。この状態aにおける合金の組織を図2（a）に示す。

【0026】

$Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物を硬磁性相として含むナノコンボジット磁石用合金を作製する場合、結晶相Aは、例えば $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物である。この場合、図2（a）に示される小さな白い点は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物の結晶成長の核を模式的に示している。 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物（＝結晶相A）は、これらの核を中心にして成長してゆくことになる。現実には、結晶相Aの析出・成長は、冷却経路の点aで示される時点よりも早くに開始することもあれば、遅くに開始する場合もある。ここでは、簡単のため、合金が第1急冷工程のための冷却手段（冷却ロール）を離れたタイミングで結晶化が開始すると仮定して、本発明を説明することとする。

【0027】

本発明では、合金溶湯の第1急冷工程によって結晶相Aの核が生成し、結晶化が開始した後、合金の冷却を自由放冷に委ねることなく、第2急冷工程を行うことにより、合金の熱を積極的に奪う。このため、結晶相Aが成長しつつあるときも合金温度が低下し、結晶相Bの生成温度領域を速やかに通過する（図1の冷却経路1）。その結果、最終的な状態b-1では、図2（b-1）に示すように、微細な結晶相Aおよび結晶相Bが分散した組織構造が得られ、ナノコンボジット磁石の優れた特性を最大限に発揮させることが可能となる。

【0028】

次に、図1の冷却経路2を経て冷却される場合を説明する。この例では、第1急冷工程の後に第2急冷工程を行わない。その結果、結晶相Aの結晶化開始とともに放出される結晶化反応熱により、合金温度は速やかに低下せず、図1に示す冷却経路2を辿ることになり、結晶相Aが析出・成長しやすい領域の滞在時間が長くなる。このため、結晶核の再溶解と成長過程とが進行し、結晶相Aの生成が完了した後に結晶相Bの結晶化が開始する。このため、最終的な状態B-2では、図2（b-2）に示すように、結晶相Aが粗大化した組織が得られる。

【0029】

次に、図1の冷却経路3を経て冷却される場合を説明する。この場合も、第1急冷工程の後に第2急冷工程を行わないが、この例では、結晶相Aの結晶化開始とともに放出される結晶化反応熱の量が多く、合金温度が一時的に上昇する。そのため、結晶相Aの核が再溶解し、目的としない結晶相C（ナノコンボジット磁石にとって不都合な相）が生成されてしまう。このようにして結晶相Cが生成した後、結晶相Aおよび結晶相Bがこの順序で成長する。このため、最終的な状態B-3では、図2（b-3）に示すように、粗大な結晶相Cの存在により、結晶相Aおよび結晶相Bが磁氣的に結合したナノコンボジット磁石組織が得られない。

【0030】

このように、冷却経路2および3では、第2急冷工程を実行せず、冷却経路上の点aの時点以降における合金温度の低下は、自由放冷によって生じる。これに対して、本発明では、冷却途上で結晶化が開始した後、第2急冷工程を行い、更に合金を急冷することによって、冷却過程における結晶相の成長を抑制する。

【0031】

なお、本明細書における「自由放冷」とは、急冷ロールなどの急冷手段の冷却部表面から離れた合金薄帯が雰囲気ガスを介して熱を奪われ、それによって自然に冷却されることを意味する。また、「急冷」とは、「自由放冷」によって雰囲気ガスが合金から熱を奪うレー

トよりも速いレートで合金の熱を奪い、自由放冷による冷却速度よりも速い冷却速度で合金温度を低下させることを意味するものとする。

【0032】

本発明による場合、第2急冷工程における急冷が実際に行われる期間は、第1急冷工程による急冷が完了し、結晶化が開始する時点よりも後に始まる。第2急冷工程の役割として重要な点は、合金内で結晶化が開始し、結晶化反応熱が発生しているとき、その熱を速やかに奪うことにより、冷却途中における結晶成長を適切に抑制することにある。

【0033】

なお、特許文献3には、第1急冷工程の後、合金内で結晶化が開始する前における金属ガラスの温度を制御する技術が開示されているが、結晶化発熱によって生じた熱を奪うことにより、結晶成長を抑制することは教示されていない。

【0034】

以下、本発明による鉄基合金磁石の好ましい実施形態を説明する。

【0035】

〔組成〕

本発明の製造方法は、特に第1および第2急冷工程中および／または急冷工程後の結晶化で発現する結晶相がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁性相と、鉄や鉄基硼化物の軟磁性相である場合に好適に採用される。

【0036】

好ましい実施形態において、例えば特許文献2に記載されている組成を採用することができる。この組成は、 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z-n}(B_{1-p}C_p)_xR_yTi_zM_n$  で表現される。ここで、TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、RはY（イットリウム）および希土類金属からなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の元素である。組成比率（原子比率）x、y、z、m、n、およびpが、それぞれ、 $10 < x \leq 25$  原子%、 $7 \leq y < 10$  原子%、 $0.5 \leq z \leq 12$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $0 \leq n \leq 10$  原子%、および  $0 \leq p \leq 0.25$  である。

【0037】

〔製造装置〕

図3は、本発明による鉄基希土類磁石用合金の製造方法に好適に用いられ得る装置の一構成例を示す図である。図示されている装置は、合金溶湯1をヒータ2によって加熱しながら放出するノズル3と、合金溶湯1を冷却するための1対の急冷ロール4と、急冷ロール4によって冷却された合金5に対して第2の急冷工程を行うための2次ロール6と、2次ロール6の表面を所定範囲の温度に保持するヒータ7とを備えている。1対の急冷ロール4の間には、合金溶湯1の湯溜まり9が形成される。

【0038】

図示されている装置においては、急冷ロール4による抜熱で第1急冷工程の急冷が行われ、2次ロール6による抜熱で第2急冷工程の急冷が行われる。すなわち本実施形態では、2次ロール6が「冷却媒体」として機能する。

【0039】

なお、図3には、合金5の温度変化を測定するための赤外線熱画像計測装置10が模式的に示されている。この装置10によれば、合金各部の温度を測定することができ、それによって合金温度の時間変化を求めることが可能になる。また、2次ロール6のみを取り除いた状態で、合金5の温度を測定することにより、2次ロール6と合金5とを接触させるべき位置における合金5の温度を測定することができる。このようにして測定した合金温度に基づいて、2次ロール6と合金5とを接触させるべき位置を適切に決定することが可能になる。

【0040】

前述したように、本発明では、第1急冷工程の急冷時に結晶化を開始した合金、あるいは

第1急冷工程の急冷直後に結晶化を開始した合金に対して、第2急冷工程の急冷を行い、結晶相の成長を抑制する。もし第2急冷工程の急冷を行わなかったとしたならば結晶相の成長が進み、最終的な磁石特性の劣化につながる。本発明によれば、そのような結晶相の成長を抑制できるため、優れた磁石特性を発現し得る急冷合金を作製することが可能になる。この結晶化を開始した後、適確に第2急冷工程を行うためには、低下しつつある合金温度が所定範囲に入ったタイミングを逃すことなく、第2急冷工程を開始する必要がある。ある好ましい実施形態では、合金温度が700℃以上850℃以下の範囲内にある状態の合金を2次ロール6と接触させる。急冷ロール4を離れた合金が2次ロール6に接触するタイミングは、合金が急冷ロール4を離れてから0.01～0.2秒の範囲内にあることが好ましい。

#### 【0041】

図3の構成例では、冷却媒体として機能する2次ロール4を用いて合金5を急冷しているが、このようなロールを用いる代わりに、あるいは、ロールと組み合わせて、他の冷却媒体を用いても良い。本明細書における「冷却媒体」とは、通常の略静止した室温程度の雰囲気ガスに比べて放熱効果を高めたガス、例えば、冷却効果を高めるために所定値以上の流速を与えられたガスや冷却されたガスなど）であってもよい。

#### 【0042】

冷却媒体と接触させる急冷合金の温度は、合金組成によって適宜選択される。具体的には、先述した赤外線熱画像計測装置などを用いて決定すればよいが、典型的には急冷合金の温度が700℃から850℃のときに冷却媒体と接触させればよい。

#### 【0043】

##### 〔製造方法〕

以下、本発明による鉄基希土類磁石用合金の製造方法の実施形態を説明する。

#### 【0044】

本実施形態では、まず、前述した組成を有する合金溶湯を作製し、図3に示す装置を用いて第1急冷工程を実行し、合金の温度を低下させ、結晶化を開始させる。その後、表面温度が500℃以下に保持された2次ロール（双ロール）6を用いて第2急冷工程を行う。

#### 【0045】

本実施形態では、急冷を行うために、回転ロールを用いた単ロール急冷法および双ロール急冷法を好適に採用することができる。双ロール急冷法を用いて上記の冷却を実行するには、ロール表面速度を2m/秒以上18m/秒以下にすれば良い。

#### 【0046】

急冷は、70kPa以下の不活性ガス雰囲気中または真空中で行うことが好ましい。雰囲気圧力が70kPaを超える場合、回転ロールの表面と合金溶湯との間に雰囲気ガスが巻き込まれやすくなる。そのような雰囲気ガスの巻き込みが発生すると、合金帯の表面にガスポケットが生じ、均一な急冷が達成されず、急冷組織が不均一化するため、急冷を安定的に行うことが困難になる。不活性ガス雰囲気中で急冷を行う場合のガス圧力の好ましい範囲は、35kPa以下、特に1.5kPa程度である。

#### 【0047】

2次ロールの表面は、例えば、図1における結晶相Bの生成領域の下限温度以下、より具体的には500℃以下の温度に設定することが好ましい。2次ロールの表面温度が500℃を超える場合、第2急冷工程での放熱が不十分になり、結晶相の成長を十分に抑制できなくなるので好ましくない。

#### 【0048】

急冷に用いる回転ロールの材質としては、熱伝導性の観点から、純銅、銅合金、鉄、真鍮、タングステン、および青銅を採用することが好ましい。これらの中でも、銅、鉄、または銅および鉄を主成分とする合金を用いることが、機械的強度および経済性の点から好ましい。

#### 【0049】

2次ロールのロール材質としては、熱膨張係数が小さく、加熱時の硬度が高い材料が好ま

しい。例えば、炭素鋼、ダイス鋼、ハイスpeed鋼、W-C、モリブデン、セラミック等を採用することができる。

#### 【0050】

##### 〔熱処理〕

上記の2段階急冷工程を経て凝固した急冷合金に対しては、磁気特性を向上させることを目的に、公知の熱処理装置を用いた熱処理を行うことが好ましい。この熱処理は、急冷合金を粗く粉砕したあとに行ってもよい。この熱処理により、特性の優れたナノコンポジット磁石が得られる。

#### 【0051】

好ましい実施形態では、急冷合金は真空中またはアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中において500℃～900℃の温度で熱処理される。このような熱処理により、急冷合金中に残存した非晶質相の結晶化を進行させ、より優れた磁気特性を有する鉄基希土類永磁石を得ることができる。

#### 【0052】

##### 〔結晶構造〕

本発明の製造方法によって作製された鉄基希土類磁石の金属組織は、鉄や鉄基硼化物の軟磁性相と $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する硬磁性相とが混在し、これらの相が交換相互作用によって磁気的に結合しているナノコンポジット構造を有している。軟磁性相および硬磁性相の平均結晶粒径は、いずれも、1nm以上100nm以下であり、特に軟磁性相の平均結晶粒径は30nm以下と小さい。最も好ましい形態では、軟磁性相が厚さ5nm程度のフィルム状の層を形成し、硬磁性相を取り囲んでいる。このような形態の組織は、Tiを添加した場合に好適に形成される。

#### 【0053】

以上の方法で作製された鉄基希土類磁石は、種々の態様で各種の装置に応用され得る。以下、本発明の製造方法によって作製した鉄基希土類磁石の粉末を用いてボンド磁石を製造する方法を簡単に説明する。

#### 【0054】

まず、上記の鉄基希土類磁石の粉末にエポキシ樹脂からなるバインダーと添加剤とを加え、混練することによってコンパウンドを作製する。次に、コンパウンドを成形装置によって配向磁場中でプレス成形した後、加熱硬化工程、洗浄工程、コーティング工程、検査工程、着磁工程を経て、最終的なボンド磁石を得ることができる。このボンド磁石は、種々のモータやアクチュエータに好適に用いられる。

#### 【0055】

##### 【実施例】

##### （実施例と比較例）

以下に説明する実施例では、図3に示す装置の第1段目の双ロール（鉄製）を用いた第1急冷工程で合金溶湯を急冷した後、下段に配した双ロール（熱間工具鋼SKD61製）によって第2急冷工程を行った。これに対し、比較例では、同一の装置を用いながら、双ロールによる第2急冷工程のみを省略し、他の工程は実施例における工程と同様にして行った。

#### 【0056】

以下、実施例および比較例を詳細に説明する。

#### 【0057】

まず、直径が1mmのオリフィスを底部に有する石英製の坩堝を用いて組成式が $Nd_9Fe_{73}B_{12.6}C_{1.4}Nb_1Ti_3$ で表現される原料合金を溶解した。溶解雰囲気は0.07Pa以下の真空とした。原料合金溶湯の温度が1350℃になった時、表1に示す周速度で回転する一次ロールの表面に溶湯を滴下し、第1急冷工程を実行した。

#### 【0058】

この後、実施例では、更に冷却媒体として機能する1対の2次ロール間を通過させて急冷凝固合金を作製した。急冷時の雰囲気は0.07Pa以下の真空雰囲気で行った。一方、

比較例では、2次ロールを用いず、第1急冷工程の後、自然放冷を行った。

【0059】

なお、実施例では、冷却媒体として機能するロールのロール間ギャップを80 $\mu$ mに設定した。冷却媒体として機能する第2ロールの温度は、表1に示すように設定し、ロール周速度は1段目と同一に設定した。

【0060】

【表1】

| 試料 No. | 1段目<br>ロール周速度<br>[m/s] | 2段目ロール位置<br>直前の薄帯温度<br>[°C] | 2段目<br>ロール周速度<br>[m/s] | 2段目<br>ロール温度<br>[°C] |
|--------|------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------|
| A-1    | 4.7                    | 760°C                       | —                      | —                    |
| A-2    | 4.7                    |                             | 4.7                    | RT                   |
| B-1    | 2.4                    | 795°C                       | —                      | —                    |
| B-2    | 2.4                    |                             | 2.4                    | RT                   |
| B-3    | 2.4                    |                             | 2.4                    | 450°C                |

【0061】

こうして得られた急冷合金の薄帯についてX線回折を行った結果、いずれの試料についても、結晶相としては、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相と若干のFe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>相およびTiB<sub>2</sub>相とが存在することを確認した。

【0062】

得られた急冷合金をアルゴン雰囲気中700°Cで6分間加熱した後の合金の磁気特性を試料振動型磁力計(VSM)で測定した。結果を表2に示す。

【0063】

【表2】

| 試料 No. | 磁気特性(急冷後)              |                           |   | 磁気特性(熱処理後) |               |   |
|--------|------------------------|---------------------------|---|------------|---------------|---|
|        | B <sub>r</sub><br>[mT] | H <sub>cJ</sub><br>[kA/m] | (BH) <sub>max</sub><br>[kJ/m <sup>3</sup> ] | Br<br>[mT] | HcJ<br>[kA/m] | (BH) <sub>max</sub><br>[kJ/m <sup>3</sup> ] |
| A-1    | 817                    | 918.7                     | 101.6                                       | 791        | 861.0         | 89.0  |
| A-2    | 675                    | 883.0                     | 33.7  | 811        | 944.3         | 107.6                                       |
| B-1    | 781                    | 906.9                     | 90.0  | 771        | 868.7         | 78.6  |
| B-2    | 717                    | 1061.7                    | 57.7  | 806        | 997.4         | 103.0                                       |
| B-3    | 749                    | 999.2                     | 62.2  | 805        | 976.9         | 104.1                                       |

【0064】

表2に示す結果から、冷却媒体による第2急冷工程を実行しなかった試料A-1、試料B-1の急冷合金薄帯では、磁気特性が相対的に低下していた。これは、1段目のロール通過後の冷却が不十分であったため、結晶化潜熱の開放が起こり、急冷直後における薄帯で既に結晶成長が進んでしまったためであると考えられる。

【0065】

一方、冷却媒体による第2急冷工程を実行した試料A-2、試料B-2、試料B-3の急冷合金薄帯は、熱処理を行うことにより優れた磁石特性を示すことがわかった。第1急冷工程による結晶化が開始した後、結晶相の成長を抑制する第2急冷工程で合金が十分に冷却されたため、急冷直後における薄帯でも、結晶成長が抑制されており、その後の熱処理により、優れた磁気特性を示す組織が形成されたと考えられる。

【0066】

次に、図4 (a) および (b) を参照しながら、上記の試料のうち、試料B-2 (実施例) および試料B-1 (比較例) について測定した減磁曲線を説明する。図4 (a) は、急冷後における減磁曲線を示しており、実線が試料B-2 (実施例) に関するものであり、破線が試料B-1 (比較例) に関するものである。一方、図4 (b) は、熱処理後における減磁曲線を示しており、実線が試料B-2 (実施例) に関するものであり、破実線が試料B-1 (比較例) に関するものである。

【0067】

図4 (a) および (b) から明らかなように、急冷直後における試料B-2 (実施例) の減磁曲線は、緩やかに傾斜したS文字カーブを描いているが、熱処理後、角形性に優れた減磁曲線に変化している。

【0068】

図5 (a) および (b) は、試料B-1 (比較例) および試料B-2 (実施例) の各々について、上記熱処理の前後で減磁曲線がどのように変化するかを示すグラフである。図5 (a) と図5 (b) とを比較してわかるように、比較例では熱処理の前後で減磁曲線に大きな変化はみられず、熱処理によってむしろ磁気特性が低下している。これに対して、実施例では、熱処理後に特性の向上が顕著に生じていることがわかる。2段階急冷を行うことにより、最終的に優れた特性を示し得る急冷組織が形成されることがわかる。

【0069】

なお、急冷後における試料 (熱処理前) のX線回折パターンを図6および図7に示す。図6および図7に示される回折パターン (a)、(b)、(c)、(e)、および(f) は、それぞれ、試料B-1、B-2、B-3、A-1、およびA-2の結晶性を表している。図6および図7から明らかなように、試料B-1およびA-1の比較例では、熱処理を行う前においても結晶相比率が高い結晶組織が生成されている。これに対して、試料B-2、B-3、およびA-2の実施例では、非晶質相を示すバックグラウンドのレベルが高く、またピークの半値幅が試料A-1、B-1に比べて大きいことから、結晶相の成長が抑制されていることがわかる。

【0070】

【発明の効果】

本発明では、第1急冷工程の急冷による結晶化が始まった後、結晶化初期状態の合金に対して第2急冷工程の急冷を行う。このため、合金溶湯を急冷・凝固する過程において、結晶化反応が最も高速に進行する温度範囲で合金が急冷されるため、結晶化のプロセスを最適に制御されるすることが可能になる。その結果、第1急冷工程における急冷速度を相対的に低下させても、結晶粒の粗大化を抑制できるので、急冷速度が比較的低い量産性に優れた急冷装置を用いても、高性能ナノコンポジット磁石用の急冷合金を安定して生産することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合金溶湯から急冷合金を形成する場合における合金温度の時間変化 (冷却経路1~3) を示すグラフである。

【図2】(a) は、状態aにおける合金組織を模式的に示す図であり、(b-1) は、状態b-1における合金組織を模式的に示す図であり、(b-2) は、状態b-2における合金組織を模式的に示す図であり、(b-3) は、状態b-3における合金組織を模式的に示す図である。

【図3】本発明の実施形態で好適に用いられる急冷装置の構成を示す図である。

【図4】(a) は、熱処理前の減磁曲線を示すグラフであり、(b) は、熱処理後の減磁曲線を示すグラフである。

【図5】(a) は、試料B-1 (比較例) について熱処理前後における減磁曲線を示すグラフであり、(b) は、試料B-2 (実施例) について熱処理前後における減磁曲線を示すグラフである。

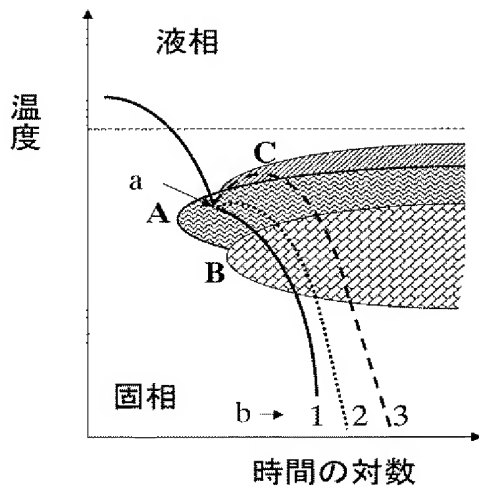
【図6】試料B-1、B-2、およびB-3の急冷後におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【図7】 試料A-1 およびA-2の急冷後におけるX線回線パターンを示すグラフである。

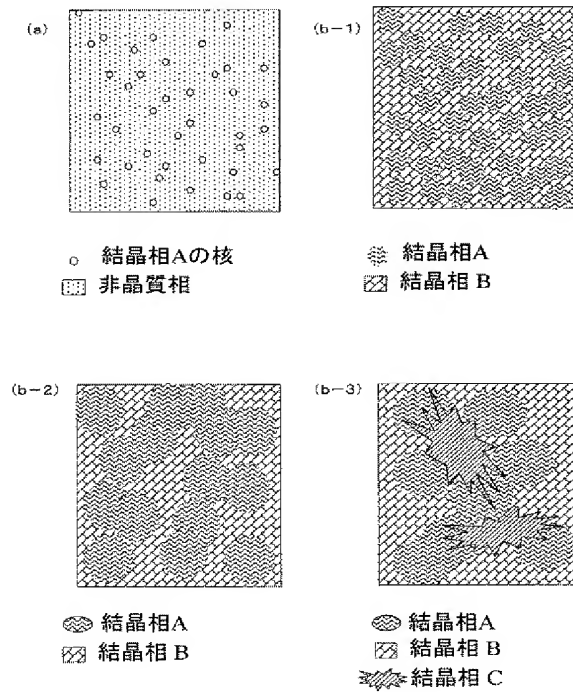
【符号の説明】

- 1 合金溶湯
- 2 ヒータ
- 3 ノズル
- 4 急冷ロール
- 5 合金の過冷却液体
- 6 2次ロール
- 8 急冷合金
- 9 合金溶湯の湯溜まり

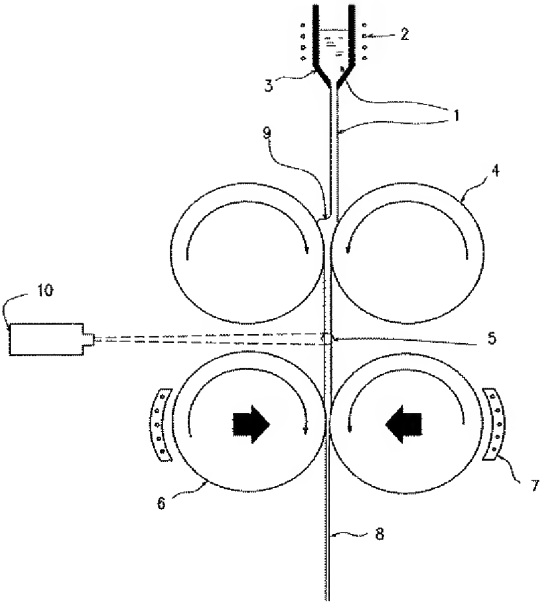
【図1】



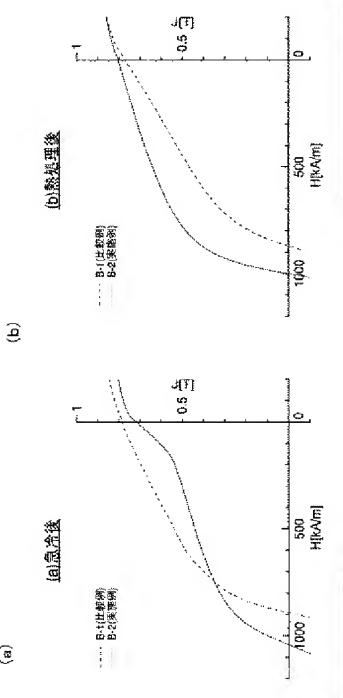
【図2】



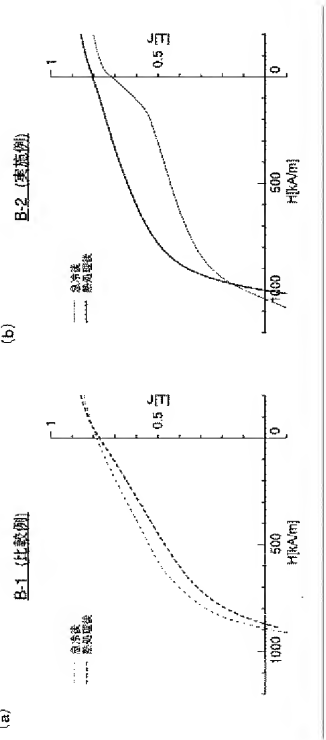
【図3】



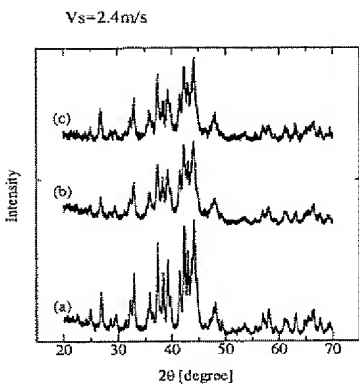
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

